

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-231465

(43)Date of publication of application : 10.09.1996

(51)Int.Cl. C07C 63/26
B01J 31/04

(21)Application number : 07-326738

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC
TOYOBO CO LTD
MIZUSHIMA AROMA KK

(22)Date of filing : 15.12.1995

(72)Inventor : INARI MASAHIRO
OGOSHI FUMIO
ARIMA FUMIYA

(30)Priority

Priority number : 06321950 Priority date : 26.12.1994 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF HIGH-PURITY TEREPHTHALIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a method for finally producing high-purity terephthalic acid, not installing a plate, etc., in a dispersion medium substitution column, subjecting a raw slurry consisting essentially of terephthalic acid crystal and a raw dispersion medium (a dispersion medium for liquid-phase oxidation reaction or a dispersion medium for purification treatment after the reaction) to dispersion medium substitution while pouring a dispersion medium for substitution from the lower part of the bottom of the column.

CONSTITUTION: A raw slurry consisting essentially of terephthalic acid crystal particles obtained by liquid-phase oxidation or purification treatment after the liquid-phase oxidation and a raw dispersion medium is fed from the upper part of a dispersion medium substitution column and a dispersion medium for substitution is supplied from the lower part of the column, the solution at the lower part of the column is stirred into a scurried state uniformly as much as possible, the flow rate in supply of the dispersion medium for substitution and that in taking out the substituted slurry are regulated, both the solutions are brought into contact with each other in a liquid-liquid state while maintaining a slurry state in a concentration higher than that in the middle part of the column. The prepared substituted slurry is taken out from the bottom of the column, the liquid at the middle part of the dispersion medium substitution column is divided into plural flows in parallel or not divided to provide a method for producing high-purity terephthalic acid.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-231465

(43) 公開日 平成8年(1996)9月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 63/26		9450-4H	C 0 7 C 63/26	H
B 0 1 J 31/04			B 0 1 J 31/04	X

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-326738

(22) 出願日 平成7年(1995)12月15日

(31) 優先権主張番号 特願平6-321950

(32) 優先日 平6(1994)12月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(71) 出願人 592162324

水島アロマ株式会社

岡山県倉敷市水島中通2丁目3番地-1

(72) 発明者 稲荷 雅人

岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番 三菱

瓦斯化学株式会社水島工場内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高純度テレフタル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】分散媒置換塔内に棚段等を設けず、塔底部下部より置換用分散媒を注入しつつテレフタル酸結晶と原分散媒（液相酸化反応用分散媒又は該反応後の精製処理用分散媒）を主成分とする原スラリーを重力沈降法で分散媒置換し、最終的には高純度テレフタル酸を得ることのできる方法を見出すこと。

【解決手段】液相酸化又は該液相酸化後の精製処理で得られるテレフタル酸結晶粒子と原分散媒とを主成分とする原スラリーを分散媒置換塔上部より、置換用分散媒を同塔下部より導入し、同塔下部液を可及的に均一なスラリー状態に攪拌し、かつ置換用分散媒供給及び置換スラリーの抜き出しの流量調節をして、同塔中間部よりも高濃度のスラリー状態に維持しつつ両液を同塔内で液液接触させてテレフタル酸結晶粒子の分散媒を置換し、得られた置換スラリーを同塔下部より抜き出し、分散媒置換塔中間部の液体を平行な複数個の流れに分断して、又は分断せずに行う高純度テレフタル酸の製造方法。

(2)

特開平8-231465

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】パラ位にカルボキシル基及び／又はカルボキシル基生成性被酸化性置換基を有するp-フェニレン化合物を液相酸化し、得られた粗テレフタル酸スラリーを落圧、降温して120～180℃に調節されたスラリー、または該粗テレフタル酸スラリーから分離して得られた粗テレフタル酸を水または酢酸あるいはこれらの混合溶媒などで高温、高圧下で溶解し、精製処理し、落圧、降温を行って120～220℃の温度に調節されたスラリーであり、テレフタル酸結晶粒子と原分散媒とを主成分とする原スラリーを分散媒置換塔上部より、又置換用分散媒を同塔下部よりそれぞれ導入し、原スラリーの原分散媒を置換して同塔上部より原分散媒を抜き出し、同塔下部液を攪拌して可及的に均一なスラリー状態とし、且つ置換用分散媒供給流量及び置換スラリーの抜き出し流量の調節により、同塔中間部よりも高濃度のスラリー状態に維持しつつ、テレフタル酸結晶粒子と置換用分散媒を主成分とする置換スラリーを同塔下部より抜き出し、該置換スラリーからテレフタル酸結晶粒子を分離することを特徴とする高純度テレフタル酸の製造方法。

【請求項2】分散媒置換塔中間部のスラリーが、平行な複数個の流れに分断されて行われる請求項1記載の高純度テレフタル酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は原スラリーの原分散媒を置換し、高純度テレフタル酸を製造する方法に関する。更に詳細には液相酸化反応より得られた粗テレフタル酸スラリー、又は粗テレフタル酸を接触水素化処理や再結晶処理をすることによって得られたスラリーであって、テレフタル酸結晶粒子と原分散媒とからなる不純物の多い原スラリーの該原分散媒を他の置換用分散媒と効率よく置換することのできる分散媒置換方法による高純度テレフタル酸の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】テレフタル酸はp-キシレンを代表とするp-アルキルベンゼン等のp-フェニレン化合物の液相酸化反応により製造されるが、通常は酢酸を溶媒としてコバルト、マンガン等の触媒を利用し、またはこれに臭素化合物、アセトアルデヒドのような促進剤を加えた触媒が用いられる。しかし、この反応生成物は上記の如く酢酸を溶媒とし、液相酸化反応によって得られた粗テレフタル酸スラリーには4-カルボキシベンズアルデヒド(4CBA)、パラトルイル酸(p-TOL)、安息香酸等、あるいはその他にも種々の着色性不純物が多く含まれているため、該スラリーから分離して得られた粗テレフタル酸にもそれら不純物が混入しており、高純度のテレフタル酸を得るにはかなり高度の精製技術を必要とする。

2

【0003】粗テレフタル酸を精製する方法としては、粗テレフタル酸を酢酸や水、あるいはこれらの混合溶媒などに高温、高圧下で溶解し、接触水素化処理、脱カルボニル化処理、酸化処理、再結晶処理、あるいはテレフタル酸結晶が一部溶解したスラリー状態での高温浸漬処理などの種々の方法が知られている。液相酸化反応による粗テレフタル酸の製造、あるいはその精製においては、いずれの場合も最終的にはテレフタル酸結晶を分散媒から分離する操作が必要となる。

10 【0004】しかるに酸化反応生成スラリー又は粗テレフタル酸を精製処理したスラリーの場合に不純物として存在する4CBA、p-TOL、安息香酸等の酸化物中間体あるいは着色原因物質等は、高温ではそのほとんどがスラリー分散媒中に溶解しているが、該スラリーを100℃前後まで冷却し、テレフタル酸結晶を含むスラリーを形成せしめると、これらの不純物はテレフタル酸結晶の中に取り込まれるようになり、高純度のテレフタル酸を得ることは困難になる。

20 【0005】従って、前述の酸化反応後の粗テレフタル酸スラリーあるいは粗テレフタル酸の精製処理後のスラリーについて、可及的高純度のテレフタル酸を分散媒から分離するためには、高温、加圧の条件下において行なうことが必要となってくる。結晶を含むスラリーから分散媒を分離する方法として最も一般的に用いられているのは遠心分離法であり、酸化反応後のスラリーあるいは精製処理後のスラリーの場合にも遠心分離法が広範に使用されている。遠心分離法の特徴は、高速回転をしているバスケット中にスラリー溶液を導入し、分散媒を上部からオーバーフローさせ、結晶は下部へ誘導する方法であるが、遠心分離機の構造上及び機能上の制約から、高温、高圧下での連続運転にはいくつかの困難を伴うことが知られている。

【0006】まず、遠心分離中又は分離後の結晶のリンスが難しいので、結晶への分散媒付着量が多くなり易く、その問題点を解消するために通常は、遠心分離されたテレフタル酸結晶のケーキを再び新鮮な高温溶媒でスラリー化する方法が採られるが、分離操作を複数回行なわなければならない課題を残している。さらには、高温、高圧で高速回転を行なうために、遠心分離機の保全、保守が煩雑、困難であるため、それに対する投資が増し、この分野の技術としては高度化されているとはいえない。

40 【0007】遠心分離法に代わる分離法として近年、重力によりテレフタル酸結晶の沈降作用を利用した分散媒置換装置が提案されている。例えば特開昭57-53431号公報、特開昭55-87744号公報等である。特開昭57-53431号公報によると分散媒置換装置の内部に複数の孔を有する横方向の棚段を設けている。これはこのような構造を持たせないと装置内流体のチャンネリングまたはバックミキシングによって置換の効率

50

3

が望むほどに良くないためと説明されている。また、特開昭55-87744号公報でも斜面を形成する棚段を設け置換性能の向上を図っている。しかし、スラリーを扱う場合、しかも重力沈降を利用した分散媒置換の場合、このような棚段を設けることは非常に困難を伴う。即ち、棚への堆積、開孔部の閉塞やバルキングが起こり、運転の安定化には多大な労力を要し、とても高度化された技術とは言い難い。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の課題は、分散媒置換塔内に棚段等を設けることなく、テレフタル酸結晶粒子と原分散媒を主成分として含む原スラリーを重力沈降法で、しかも分散媒置換塔底部下部より置換のための分散媒（置換用分散媒）を注入しつつ分散媒置換を効率的に行われしめ、最終的には高純度テレフタル酸を得ることのできる方法を見出そうとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らはこの課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、驚くべきことに棚段のない装置であっても分散媒置換塔底部に攪拌装置を設け、さらに底部における置換用分散媒の供給流量及び置換スラリーの排出流量を調節し、底部のスラリー濃度が装置（塔）中間部のスラリー濃度よりも高くなるようにすることによって飛躍的に置換効率が良くなることが判明した。従来、このような装置において無段構造である場合には、バックミキシングを避けるため装置の内部はなるべく静的状態に保とうとして来たので、上記本発明のごとく、たとえ底部だけとは言え攪拌する方が効率が上がると言うのは誠に意外なことであった。

【0010】本発明の要旨は次の通りである。

（第1）パラ位にカルボキシ基及び／又はカルボキシ基生成性被酸化性置換基を有するp-フェニレン化合物を液相酸化し、得られた粗テレフタル酸スラリーを落圧、降温して120～180℃に調節されたスラリー、または該粗テレフタル酸スラリーから分離して得られた粗テレフタル酸を水または酢酸あるいはこれらの混合溶媒などで高温、高圧下で溶解し、精製処理し、落圧、降温を行って120～220℃の温度に調節されたスラリーであり、テレフタル酸結晶粒子と原分散媒とを主成分とする原スラリーを分散媒置換塔上部より、又置換用分散媒を同塔下部よりそれぞれ導入し、原スラリーの原分散媒を置換して同塔上部より原分散媒を抜き出し、同塔下部液を攪拌して可及的に均一なスラリー状態とし、且つ置換用分散媒供給流量及び置換スラリーの抜き出し流量の調節により、同塔中間部よりも高濃度のスラリー状態に維持しつつ、テレフタル酸結晶粒子と置換用分散媒を主成分とする置換スラリーを同塔下部より抜き出し、該置換スラリーからテレフタル酸結晶粒子を分離する高純度テレフタル酸の製造方法。

(3)

特開平8-231465

4

（第2）分散媒置換塔中間部のスラリーが、平行な複数個の流れに分断されて行われる上記第1記載の高純度テレフタル酸の製造方法。

【0011】

【発明の実施の形態】以下本発明の内容を詳細に説明する。本発明に係る高純度テレフタル酸の製造方法は、テレフタル酸結晶粒子及び原分散媒を主成分とする原スラリーを無段の分散媒置換塔上部より導入し、又原分散媒を置換しようとする他の分散媒である置換用分散媒を同塔下部よりそれぞれ導入し、両液を液／液接触状態に置き、その状態でテレフタル酸結晶粒子を原分散媒から置換用分散媒に重力沈降手段により移行させ、同塔上部より原分散媒を抜き出す一方、置換用分散媒とテレフタル酸結晶粒子からなる置換スラリーを同塔下部より抜き出し、テレフタル酸結晶粒子を分離する方法に係るものである。

【0012】本発明に係る方法は重力沈降現象を利用するものであるため、塔底部のスラリー密度を最も高くして塔内密度勾配としては安定な状態を形成することが好ましい。このような安定な状態の必要性について説明する。分散媒置換を連続操作で行うことが作業効率上好ましいことは当然であるが、この連続操作を行う場合は、塔下部では分散媒置換された高濃度スラリーの排出と、分散媒置換のための置換用分散媒の供給を同時に行う必要があり、ともすれば塔下部に置換用分散媒による部分的なスラリー濃度の希薄な場所が生じるなど不均一な状態になり易い。この状態では、スラリー濃度の低い（低比重）部分が不均一に存在する塔下部の上に、スラリー濃度の高い（高比重）塔中間部が位置し、非常に不安定な系を形成することになり、結局塔中間部と塔下部との間でスラリーの大きい移動が起こり、その際、原スラリーをも塔中間部に巻き込む現象を誘発し易くなり、分散媒置換機能は正常に発揮されないことになる。

【0013】本発明者らはこのような塔下部における問題を先ず解決する方法として、塔下部の置換スラリーと供給された置換用分散媒とを速やかに、かつ可及的に均一な状態にする混合攪拌操作を付加したが、この付加は分散媒置換され、沈静化し始めた濃厚スラリーの攪乱を起こすものであり、前述のごとく重力沈降現象を利用する分散媒置換操作では従来考えられなかった方法である。

【0014】この分散媒置換塔下部における攪拌方法としては、特に限定された手段をとる必要はないが、攪拌翼による攪拌があり、同塔外部攪拌方法としては該塔下部外部に循環パイプを設置し、置換スラリー及び置換用分散媒を共に引き出し、再び同じ塔下部に戻す方法がある。この循環パイプを使用する場合は、循環の途中に更に攪拌翼による攪拌装置を介在させる方法も好ましく採られる方法である。もっとも、攪拌の影響が塔中間部のスラリーの安定性に影響しないようにすることは重要で

5

あり、そのため塔中間部工程を長くする方法の他、置換用分散媒供給とか前記循環パイプの戻りを塔下部の可及的に低い位置において行う方法などが簡単な手段として採られるが、本発明に係る方法はこれらに限定されるものではない。

【0015】前記バックミキシングを抑制するため本発明においては、塔下部における置換用分散媒の供給流量と置換スラリーの排出流量の調節をして、塔中間部におけるスラリー比重、つまりスラリー濃度を塔下部のスラリー比重、つまりスラリー濃度よりも絶えず低く保持することを要件としている。置換用分散媒の供給流量と置換スラリーの排出流量は安定操作時にはほぼ同じであるが、これらの流量が多くなり過ぎると、排出される結晶流量に比べ置換用分散媒の液流量が増大することから、塔下部の比重は低下し、塔中間部の比重より低くなる可能性があり、逆に流量が少なくなり過ぎると塔下部の置換スラリー濃度が非常に高くなり、スラリーの取扱いが困難になるので好ましくない。更に具体的に述べると、塔中間部のスラリー濃度は通常1～50重量%、好ましくは3～20重量%で操作され、塔下部は当該中間部スラリー濃度以上で且つ、1～50重量%、好ましくは10～40重量%の条件下で運転される。この場合、上記流量調節は具体的数値の範囲として特定できるものではなくて、塔中間部の比重よりも塔下部の比重を高く保つような流量であればよい。

【0016】第2の発明は、この第1の発明をさらに効率的に行わせるための方法であり、第1の発明における分散媒置換塔中間部のスラリーが、上下方向に平行な複数個に分断されて行われるようにした分散媒置換方法である。この分断は、塔下部における前記攪拌とか、比重の不均一性の影響が塔中間部及び塔上部に可及的に及ばないようにするためにも役立つものであり、例えば塔中間部に縦方向に間仕板を設ける方法があるが、この方法の場合、断面形状、断面積がほぼ同じになるように間仕切り、稠密に集合した通路を形成することが好ましい。

【0017】この塔中間部のスラリーの縦方向分断は、最終的にはテレフタル酸結晶粒子の沈降を可及的に整流化された定常状態で行わしめようとするものであるが、原理的には、各操作を行う上で避けることのできない逆混合流れを小空間内に制約することにより、バックミキシング現象を極力抑えつつ、分散媒置換を連続的に行わしめようとするものである。逆に、上記分断をすることなく塔中間部を広面積の状態分散媒置換をしようとするれば、逆混合流れは塔中間部のほぼ全体を通じて生じることになり、バックミキシング現象を大いに促進するため、分散媒を置換するという目的からすると好ましくない。

【0018】第1及び第2の発明において取り扱われる原スラリーは、液相酸化反応生成スラリー又は粗テレフタル酸を精製処理した後のスラリーであって、テレフタ

(4)

特開平8-231465

6

ル酸結晶粒子と原分散媒とを主成分とするが、該原スラリーを構成する原分散媒の主成分は、液相酸化反応溶媒又は精製処理溶媒である。この液相酸化反応には通常、酢酸、水等が使用されるが、より好ましくは水を含んだ酢酸が用いられ、また、精製溶媒には通常、水、酢酸等が使用されるが、より好ましくは水が用いられる。一方、置換用分散媒は原スラリーの原分散媒即ち、液相酸化反応溶媒又は精製処理溶媒と同じ物質又は組成物であってもよいし、異なる物質又は組成物であってもよいが、通常は水、酢酸又はこれらの混合物が使用される。なお、置換用分散媒には、置換によって少なくとも精製効果が得られる程度にまでは不純物を除去したものを使用することが望ましい。

【0019】本発明の装置では沈降するテレフタル酸結晶粒子と向流して、つまり装置下部から上部に向かって置換スラリーの微弱な流れを設けることが好適に行われる。これは、原分散媒が装置下方に拡散することを防ぐための措置である。本装置の運転温度は、本発明の装置の構造が簡単であり閉鎖系の装置であることから加圧での運転が容易であるため運転圧力下での各分散媒の沸点以下の温度であれば好適に使用できる。

【0020】本発明者らが施した、底部の強制的攪拌、均一分散化、スラリー濃度差をつくるという措置は系の安定化に寄与し、そのために置換性能が向上したものと考えられる。また、本発明者らが検討を続けた結果、塔中間部の液の流れを縦に分割して、より好ましくは、ほぼ同断面形状、同面積に分割して長尺通路を設けることによってさらに置換の性能が上がるということが明らかになった。縦方向の長尺通路を設けることで置換率が向上する原因は、このような構造物がバックミキシングを抑える整流作用を持つためと考えられるが詳細なメカニズムは不明である。

【0021】本発明に係る方法を適用できる分散媒置換塔は大きく分けて塔上部室、塔下部室及び塔中間部室からなり、塔上部室は先ず、原分散媒とテレフタル酸結晶粒子からなる原スラリーの導入部を有するが、この導入部は塔上部室内壁に開口していてもよいが、塔上部室内に延びて開口する筒状導入部である方が原分散媒の抜き出し操作を妨害しない点で好ましい。さらにこの開口先端部は下向きに設置されている方が、原スラリーと置換スラリーの均一な接触をさせやすいので好ましい。なお、開口先端部には液流分散用邪魔板（又は遮蔽板）を設置すれば、原スラリーが塔内に広く且つ均一に供給されることになり、分散媒置換操作がより順調に進められる。塔上部室には更に、原分散媒抜き出し部を備え、テレフタル酸結晶粒子を殆ど含まない、原分散媒が抜き出され、所定の処理室に導かれる。本発明が対象とするテレフタル酸結晶粒子の形状については特に限定されるものではない。

【0022】塔下部室には置換用分散媒導入部と、該置

7

換用分散媒で置換されてなる置換スラリーの抜き出し部、置換用分散媒導入流量及び置換スラリー抜き出し流量の調節部並びに塔下部室内液攪拌装置を備えている。置換用分散媒導入部は、置換操作により新たな分散媒となる液の導入部であり、テレフタル酸結晶粒子は含まず低比重であるため、置換スラリーとの混合をよくするため塔下部室の下方に開口することが好ましい。又、置換用分散媒で置換されてなる置換スラリーの抜き出し部は、置換スラリーが高比重であるため、位置的には上記同様塔下部室の下方に近い方が好ましい。

【0023】置換用分散媒導入流量及び置換スラリー抜き出し流量の調節は塔下部室内の置換スラリーの比重コントロールを可能にしている。これら両者の流量を調節する調節部の設置は安定した置換操作上重要であり、置換用分散媒導入流量及び置換スラリーの抜き出し流量のコントロールが塔下部室内のスラリー比重と、塔中間部室内のスラリー比重の相対的關係に影響し、結果として分散媒置換効率及び置換スラリーのハンドリングの難易に関係する。

【0024】又、塔下部室には、該室内スラリー攪拌装置を備えている。この攪拌装置は塔下部室内スラリーの分散状態を可及的に均一化させようとするものである。この均一化の目的は、塔下部室内のスラリーの部分的低比重化による塔中間部と塔下部室との間の密度勾配上の不安定化等を防止することにあるが、この防止の必要性については既に説明した通りである。

【0025】この攪拌装置としては特に限定された装置を必要とはしないが、分散媒置換塔の下部室内に攪拌翼を有する通常の攪拌機を設置してもよいが、この攪拌を助勢するためパッフルを入れることも好適に行なわれ、更に他の攪拌手段として該塔下部室外部に循環パイプを設置し、塔下部室内液を抜き出し、また塔下部室内に戻す手段も好適に使用し得、この循環の途中に更に攪拌翼による攪拌装置を介在させることも好ましく採られる手段であることは前述の通りである。

【0026】次に、塔中間部室は塔上部室と塔下部室を上下方向に連結する通路であるが、第2の発明として後述するごとく、複数の平行且つ稠密に配置された通路に形成されてなるもの、更には長尺であるほど好ましい。なお、ここで縦方向の長尺通路は棚段などのない垂直方向の管状構造であることから、棚段設置の場合のごとくテレフタル酸結晶粒子の堆積や閉塞を気遣う必要が無いメリットを有する。

【0027】上記本発明の方法による分散媒置換運転温度は、上記装置の構造が簡単であり、閉鎖系であり加圧下での運転が容易であることから、運転圧力下での各分散媒の沸点以下であればよい。また、供給原スラリーの温度と置換用分散媒の温度は同じであってもよいし、異なってもよいが、置換用分散媒の温度を供給原スラリーの温度よりも低くすれば、塔下部室のスラリーの比

(5)

特開平8-231465

8

重が供給原スラリーの比重よりも高くなり、より安定した系を形成するので好ましい。

【0028】本発明に係る第2の方法においては、分散媒置換塔中間部のスラリーが、平行な複数個の流れに分断されて行われるが、この方法の実施に好適な装置としては、内部に縦方向に構成された仕切り壁により、平行な複数個の長尺通路を構成するものであればその断面形状は特に問わず、管束状、蜂の巣状または格子状の仕切りでもよく、通路態様はこれらにより制限されるものではない。上記細い通路を設けることにより置換率が向上する原因は定かではないが、広域にわたるバックミキシングが一体的に発生することを抑え、且つ塔中間部内の液の整流作用を持つためと考えられる。

【0029】以下、実施例で本発明の内容を説明する。

【実施例】

(実施例1) 本発明に係る方法及びその実施のための装置の一例について説明する。図1に示す分散媒置換装置は、概略的には分散媒置換塔Aを中心とし、この塔に供給される原スラリーのための原スラリー槽8及び置換用分散媒槽11、排出される置換された原分散媒を受ける溢流分散媒槽9、抜き出された置換スラリーを受ける置換スラリー槽10が接続されると共に、必要な送液用及び攪拌用ポンプ12、13及び14が設置されている。分散媒置換塔Aは垂直方向に長い構造をしている内径が100mmのステンレス製筒状塔である。上端(塔頂部)側及び下端(塔底部)側にはそれぞれ上部側中空室2及び下部側中空室3が構成され、塔外からの原スラリー導入室及び塔外への置換スラリー排出室となっている。上部側中空室2の内部に原スラリー導入部4が挿入されている。原スラリー槽8に接続する原スラリー受け入れ口4aと上部側中空室2下方に延びる原スラリー導入口4bとからなり、4bの先端にはスラリー分散を助ける遮蔽板4cが設置されている。原分散媒とテレフタル酸結晶からなる原スラリーは原スラリー槽8から原スラリー輸送ポンプ12を経て原スラリー導入部4に達し、原スラリー導入口4bから上部側中空室2内に散布される。散布された原スラリーの内、テレフタル酸結晶粒子は概ね筒状塔1内を沈降して行き、テレフタル酸結晶粒子の内の一部で特に微細なものと原分散媒は上部側中空室2の側面上部の原スラリー分散媒溢流部5より溢流分散媒槽9に溢流する。塔の下部側中空室3には攪拌用ポンプ13が接続されており、置換スラリー抜き出し部7aから該ポンプ13を通してリサイクル戻り口7bに至る循環流れにより下部側中空室3内液を攪拌する。該中空室3からの置換を終えたスラリーの抜き出しは攪拌用ポンプ13の吐出口を通じて分岐したラインから行い、抜き出したスラリーは置換スラリー槽10に貯められる。置換する置換用分散媒は置換用分散媒槽11より置換用分散媒輸送ポンプ14を経由して下部側中空室3の側面の置換用分散媒供給口6より供給される。

9

【0030】このような装置を用いて液相酸化反応で得られた粗テレフタル酸結晶スラリーの分散媒を新鮮な含水酢酸で置換する実験を行なった。原料のテレフタル酸結晶粒子と原分散媒からなる原スラリーは、商業規模の装置を使って含水酢酸溶液中でパラキシレンを空気酸化して製造したものである。酸化工程において、酸化反応触媒には酢酸マンガ、酢酸コバルト及び臭化水素酸を用いて酸化反応を行った後、晶析工程を経由して最終的には90℃に降温された粗テレフタル酸結晶スラリーを採取して分散媒置換実験の原料の原スラリーとしたが、テレフタル酸結晶粒子の濃度は30重量%、分散媒中の水分濃度は11重量%、マンガ濃度は364ppmであった。まず塔下部側中空部3にテレフタル酸結晶を仕込み、ここに11重量%の水を含んだ新鮮な酢酸を置換用分散媒輸送ポンプ14より熱交換器15を通して160℃に加熱して供給し、攪拌用ポンプ13を起動して攪拌を開始しテレフタル酸結晶濃度が30重量%となるように分散させた。原スラリー分散媒溢流口5まで液面が達したところで原スラリー輸送ポンプ12を起動し、原スラリーの供給を開始すると同時に置換スラリー槽10への抜き出しを開始した。原料の原スラリーは途中、熱交換器16で160℃に加熱した。各供給量及び抜き出し量は以下の通りとした。

原スラリー供給量	40.0Kg/h
置換用分散媒供給量	33.4Kg/h
溢流分散媒抜き出し量	34.2Kg/h
置換スラリー抜き出し量	39.2Kg/h

数時間運転を継続して、系内の液流れが十分に定常状態に達してから、置換スラリー槽10内の液を分析したところ、分散媒中のマンガ濃度が30ppmであった。従って、本実施例での分散媒置換率は92%であった。この時、筒状塔内(塔中間部)のスラリー濃度は8重量%、下部側中空部3内のスラリー濃度は30重量%であった(第1表)。

【0031】(比較例1)図2に示す如く、実施例1で使用した装置を使用した。置換スラリー抜き出し部7aから抜き出したスラリーの全量を置換スラリー槽10に抜き出し、ポンプ循環による攪拌を行わない以外は実施例1と同じ条件で実験したところ、置換スラリー槽10内の液中マンガ濃度は100ppmで分散媒置換率は73%であった。この時、筒状塔1内のスラリー濃度は8重量%、下部側中空部3のスラリー濃度は3%であった(第1表)。

【0032】(実施例2)図3に示すごとく、実施例1で使用した分散媒置換装置を用いて、パラキシレンをコバルト、マンガ、臭素触媒の存在下空気酸化して得た粗テレフタル酸を水溶液下で接触水添、再結晶によって精製することで得た精製テレフタル酸結晶粒子の分散媒を新鮮な水で置換する実験を行なった。ここで用いた原スラリーは、商業規模の装置を使用し、含水酢酸中でパ

(6)

特開平8-231465

10

ラキシレンを酸化工程で、酸化反応触媒には酢酸マンガ、酢酸コバルト及び臭化水素酸を用い、空気酸化をし、晶析の後、結晶を分離し、乾燥して製造した粗テレフタル酸結晶粒子を熱水に溶解し、水素共存下、活性炭に担持させたパラジウム触媒により不純物を接触水添処理した後、晶析工程を経て100℃まで冷却して得たものである。

【0033】まず塔下部側中空部3に精製されたテレフタル酸結晶を仕込み、ここに水を置換用分散媒輸送ポンプ14より熱交換器15を通して150℃に加熱して供給し、攪拌用ポンプ13を起動して攪拌を開始しテレフタル酸結晶濃度が30重量%となるように分散させた。原スラリー分散媒溢流部5まで液面が達したところで原スラリー輸送ポンプ12を起動し、原スラリーの供給を開始すると同時に置換スラリー槽10への抜き出しを開始した。原料の原スラリーは途中、熱交換器16で150℃に加熱した。各供給量及び抜き出し量は以下の通りとした。

原スラリー供給量	40.0Kg/h
置換用分散媒供給量	33.4Kg/h
溢流分散媒抜き出し量	34.2Kg/h
置換スラリー抜き出し量	39.2Kg/h

分散媒置換塔に導入したスラリーの分散媒中の不純物安息香酸は240ppmであった。数時間運転を継続して、系内の液流れが十分に定常状態に達してから、置換スラリー槽10内の液を分析したところ分散媒中の安息香酸濃度が20ppmであった。従って、本実施例での分散媒置換率は92%であった。なお、この時の筒状塔内のスラリー濃度は6重量%、下部側中空部3内のスラリー濃度は30重量%であった(第1表)。

【0034】(比較例2)図4に示す如く、実施例1で使用した分散媒置換装置を用い、置換スラリー抜き出し部7aから抜き出したスラリーの全量を置換スラリー槽10に抜き出したが、ポンプ循環による攪拌を行わない以外は実施例2と同じ条件で実験したところ、置換スラリー槽10内の液中安息香酸濃度は70ppmで、分散媒置換率は71%であった。なお、この時の筒状塔1内のスラリー濃度は6重量%、下部側中空部3のスラリー濃度は3重量%であった(第1表)。なお、ここで使用した原スラリーは実施例2で用いたものと同じものである。

【0035】(実施例3)図5に示す如く、図3の分散媒置換装置の筒状塔内に断面十字型の縦方向仕切り板17を組み込んだ装置(図8は図5の筒状塔部、即ち塔中間部の横断面図を示す)を用い、実験手順、条件共に実施例2と同様にして実験を行なった。その結果、置換スラリー槽10内の液中の安息香酸濃度は7ppmであり、分散媒置換率は97%であった。なお、この時の筒状塔1内のスラリー濃度は6重量%、下部側中空部3内のスラリー濃度は30重量%であった(第1表)。

(7)

特開平8-231465

11

12

【0036】（実施例4）図6に示す如く、実施例3で使用した分散媒置換装置に、パラキシレンを空気酸化して得たテレフタル酸の原スラリーの母液である酢酸を、置換用分散媒の水で置換する実験を行なった。なお、使用原スラリーは、酸化反応の触媒に酢酸マンガ、酢酸コバルト及び臭化水素酸を用い、反応後にスラリーを90℃まで冷却して得たものである。該原スラリー濃度は30重量%、原スラリーの供給温度は150℃、置換用分散媒の水の供給温度は150℃であった以外は実施例1と同様の条件、手順で実験を行なった。各供給量及び

原スラリー供給量 40.0Kg/h
置換用分散媒供給量 33.4Kg/h
溢流分散媒抜き出し量 34.2Kg/h
置換スラリー抜き出し量 39.2Kg/h

数時間運転を継続して、系内の液流れが十分に定常状態に達してから、置換スラリー槽へ抜き出されているスラリー*

*一の分散媒中の酢酸濃度を測定すると1.8重量%であった。従って、分散媒置換率は98%であった。なお、この時の筒状塔内のスラリー濃度は6重量%、下部側中空部3内のスラリー濃度は30重量%であった（第1表）。

【0037】（比較例3）図7に示す如く、実施例4で使用した原スラリーと分散媒置換装置を用いたが、置換スラリー抜き出し部7aから抜き出したスラリーの全量を置換スラリー槽10に抜き出したが、ポンプ循環による攪拌を行わない以外は実施例4と同じ条件で実験したところ、置換スラリー中の分散媒の酢酸濃度は35重量%であり、分散媒置換率は61%であった。なお、この時の筒状塔1内のスラリー濃度は6重量%、下部側中空部3のスラリー濃度は3重量%であった（第1表）。

【0038】

【表1】

第 1 表

実 施 例	1		2		3	4	
比 較 例		1		2			3
攪 拌	有	無	有	無	有	有	無
仕 切 板	無	無	無	無	有	有	有
原分散媒	酢 酸	酢 酸	水	水	水	酢 酸	酢 酸
置換用分散媒	酢 酸	酢 酸	水	水	水	水	水
塔内スラリー濃度(%)	8	8	6	6	6	6	6
下部スラリー濃度(%)	30	3	30	3	30	30	3
分散媒置換率(%)	92	73	92	71	97	98	61

【0039】以上の実施例及び比較例の結果から次のようなことが言える。

（1）下部側中空部を攪拌して均一化し、且つ、置換用分散媒の供給流量及び置換スラリーの抜き出し流量を調節して置換スラリー濃度を置換塔内スラリー濃度よりも高くすることで分散媒置換率は向上している（実施例1と比較例1、実施例2と比較例2、実施例4と比較例3）。

（2）上記（1）同様下部側中空部の攪拌をし、スラリー濃度勾配を付けた他、筒状塔内部に仕切り板を設置すると分散媒置換率は更に向上した。（実施例1及び2と実施例3及び4）

【0040】

【発明の効果】 上述のごとく、長尺筒状の分散媒置換塔

上部から分散媒置換の必要なテレフタル酸結晶粒子含有原スラリーを導入し、置換塔下部からは所望の置換用分散媒を供給し、原スラリー中の上記結晶粒子を置換塔下部側に重力沈降させて分散媒置換するに際し、置換塔下部の置換スラリー及び供給される置換用分散媒を攪拌して均一分散状態にし、且つ、置換スラリー抜き出し流量及び置換用分散媒供給流量を調節することにより、上記均一化されたスラリーの濃度を筒状塔内部のスラリー濃度よりも高くすることにより、更に好ましくは塔中間部には区画された複数の液流を形成させることにより、分散媒の置換能力を極めて高くすることができ、分散媒置換法による高純度テレフタル酸の製造には好適な方法と言える。この分散媒置換法の形態は、重力沈降濃縮法に置換機能を付与せしめた新規な展開技術と言うことが出

13

来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法の実施に使用する分散媒置換装置及びそのフローの一例を示す。

【図2】置換スラリー及び置換用分散媒の混合攪拌をしない分散媒置換装置及びそのフローの一例を示す。

【図3】本発明に係る方法の実施に使用する分散媒置換装置及びそのフローの一例を示す。

【図4】置換スラリー及び置換用分散媒の混合攪拌をしない分散媒置換装置及びそのフローの一例を示す。

【図5】本発明に係る方法の実施に使用する分散媒置換装置及びそのフローの一例を示す。

【図6】本発明に係る方法の実施に使用する分散媒置換装置及びそのフローの一例を示す。

【図7】置換スラリー及び置換用分散媒の混合攪拌をしない分散媒置換装置及びそのフローの一例を示す。

【図8】本発明に係る方法の実施に使用する分散媒置換装置を構成する分散媒置換塔の筒状塔の中央部の横断面図を示す。

【符号の説明】

A・・・分散媒置換塔

1・・・筒状塔

(8)

特開平8-231465

14

2・・・上部側中空室

3・・・下部側中空室

4・・・原スラリー導入部

4a・・・原スラリー受け入れ口

4b・・・原スラリー導入口

4c・・・遮蔽板

5・・・原スラリー分散媒溢流部

6・・・置換用分散媒供給口

7a・・・置換スラリー抜き出し部

10 7b・・・リサイクル戻り口

8・・・原スラリー槽

9・・・溢流分散媒槽

10・・・置換スラリー槽

11・・・置換用分散媒槽

12・・・原スラリー輸送ポンプ

13・・・攪拌用ポンプ

14・・・置換用分散媒輸送ポンプ

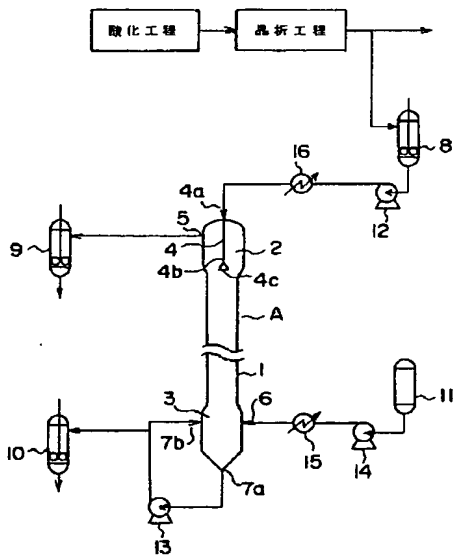
15・・・熱交換器

16・・・熱交換器

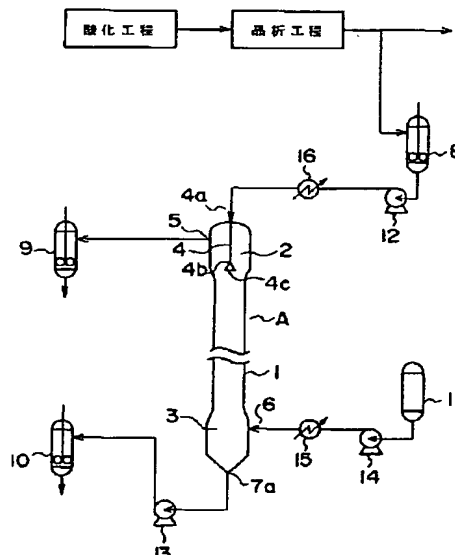
20 17・・・仕切板

17a・・・通路

【図1】



【図2】



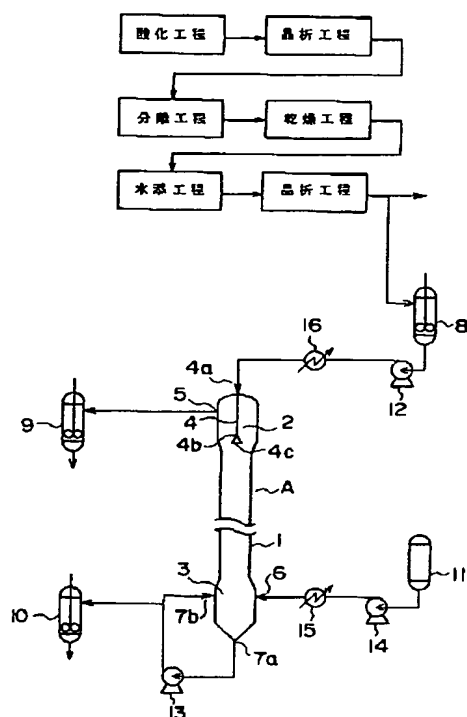
【図8】



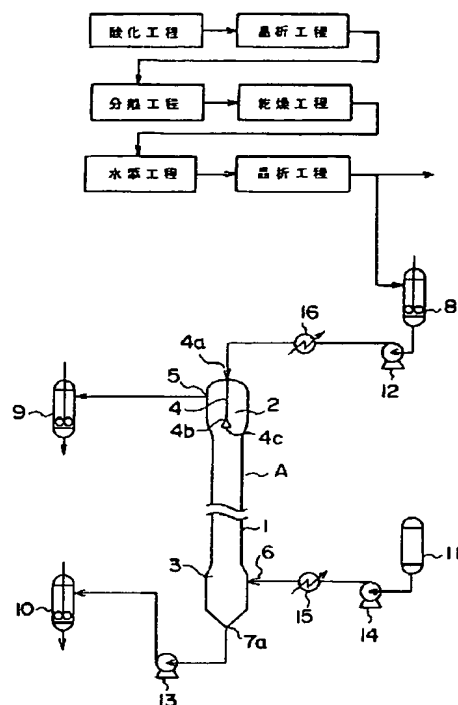
(9)

特開平8-231465

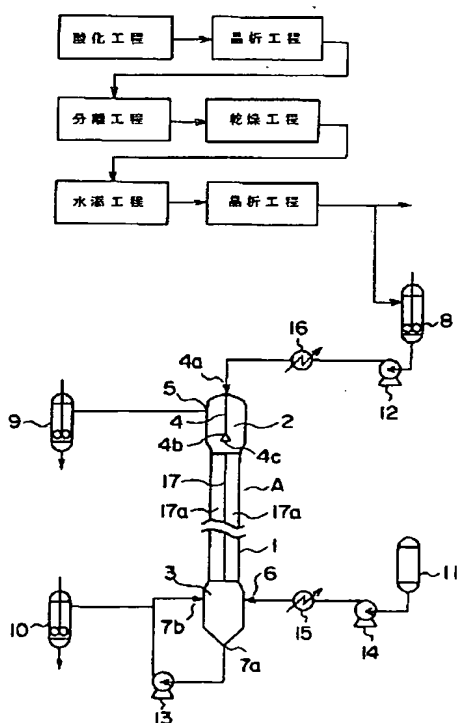
【図3】



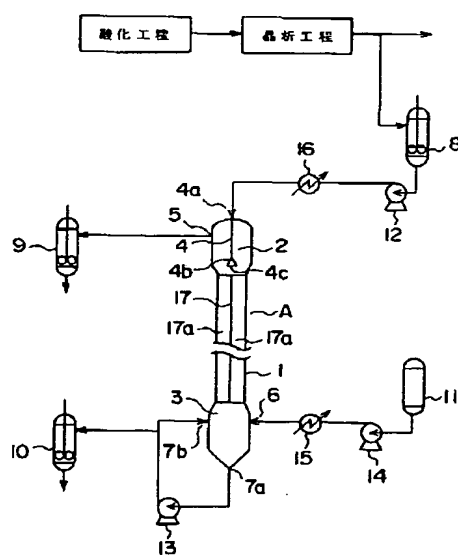
【図4】



【図5】



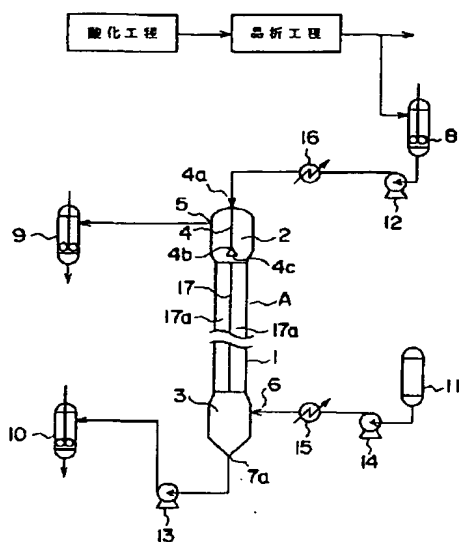
【図6】



(10)

特開平 8 - 2 3 1 4 6 5

【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 大越 二三夫

岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目10番 三菱
瓦斯化学株式会社水島工場内

(72)発明者 在間 文哉

岡山県倉敷市水島海岸通 3 丁目10番 三菱
瓦斯化学株式会社水島工場内